

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-184870
 (43)Date of publication of application : 01.07.1992

(51)Int.Cl. H01M 6/16
 H01M 10/40

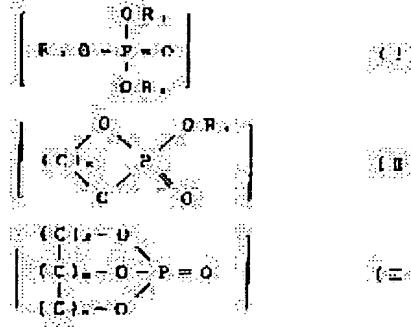
(21)Application number : 02-311271 (71)Applicant : MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD
 (22)Date of filing : 19.11.1990 (72)Inventor : UE MAKOTO

(54) FIRE-RESISTANT ELECTROLYTE FOR LITHIUM BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To form electrolyte capable of showing fire-resistance while maintaining characteristic as a battery by using lower phosphoric ester consisting of a specific compound as solution or assistant solvent for electrolyte.

CONSTITUTION: Trialkyl phosphate represented in a formula I as lower phosphoric ester and monocyclic phosphate II and bicyclic phosphate III, where fellow alkyl groups are united mutually, are used as solution or assistant solvent for electrolyte. In the formulas, R1-R4 represents a straight chain or a branch alkyl group having the number of carbons 1-4, and R1-R3 can differ with each other. - (C)- represents straight chain or branch hydrocarbon, and (k), (l), (m) and (n) represent the number of carbons, and (k)=2-8 and (l), (m) and (n)=0-12 represent integers respectively. Thereby, solute of lithium salt is excellent in solubility, and is suitable for electrolyte of a lithium battery, and shows excellent fire-resistance.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑯日本国特許庁 (JP)

⑯特許出願公開

⑯公開特許公報 (A)

平4-184870

⑮Int.Cl.⁵

H 01 M 6/16
10/40

識別記号

序内整理番号

A 8222-4K
A 8939-4K

⑯公開 平成4年(1992)7月1日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑯発明の名称 リチウム電池用難燃性電解液

⑯特 願 平2-311271

⑯出 願 平2(1990)11月19日

⑯発明者 宇 恵 誠 茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号 三菱油化株式会社筑波総合研究所内

⑯出願人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑯代理人 弁理士 津 国 鑑 外1名

明細書

1. 発明の名称

リチウム電池用難燃性電解液

2. 特許請求の範囲

リチウム塩を有機溶媒に溶解したリチウム電池用電解液において、リン酸エチルを含んだ溶媒を使用する難燃性電解液。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、リチウム電池に用いる電解液に関する。本発明によれば、安全性の高いリチウム電池を得ることができる。

[従来の技術]

従来、リチウム電池には、電解液として、プロピレンカーボネート、マーブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタンなどの單独又はこれらの混合溶媒に、過塩素酸リチウム、ホウフッ化リチウム、リンフッ化リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウムなどの溶質を溶解したものが使用されている。

【発明が解決しようとする問題】

上記のリチウム電池は、非常に燃え易い溶媒を使用しているため、内部短絡等によって電池が破裂した際に、火花が電解液に引火して、機器を損傷したり、火災に至ることがあります。特に、近年、携帯用機器にリチウム電池が搭載されるようになり、リチウム電池の安全性はますます重要性を増し、社会問題と成りつつある。

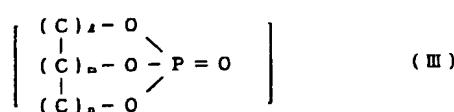
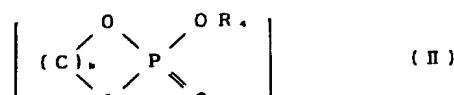
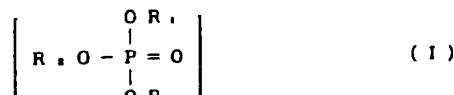
【課題を解決するための手段】

本発明者は、低級リン酸エチルを電解液の溶媒あるいは助溶媒として利用することにより、電池としての特性を維持しつつ、難燃性を示す電解液を得ることに成功し、本発明を完成した。

すなわち本発明は、リチウム塩を有機溶媒に溶解したリチウム電池用電解液において、リン酸エチルを含んだ溶媒を使用する難燃性電解液を提供するものである。

本発明で使用するリン酸エチルは、下記の一般式で表わされるトリアルキルホスフェート(I)、アルキル基どうしが互いに結合した单環

式ホスフェート (II) 及び二項式ホスフェート (III) である。



(式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ は炭素数 1 ~ 4 の直鎖状又は分枝状のアルキル基で、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ は互いに異なっていてもよい。 $-(\text{C})_k-$ は、直鎖状又は分枝状の炭化水素であり、 k 、 ℓ 、 m 、 n は炭素数を示し、 $k = 2 \sim 8$ 、 ℓ 、 m 、 $n = 0 \sim 12$ の範囲である。)

具体例としては、一般式 (I) で表わされるリン酸エステルとしてトリメチルホスフェート、ジメチルエチルホスフェート、メチルエチルプロピ

炎性の高いリチウム電池が得られる。従来の電解液に助溶剤として添加して貯蔵性を向上させるためには、15重量%以上、好ましくは30重量%以上使用すると、良好な難燃性が得られる。

上記のリン酸エステルを混合する溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等のカーボネート溶媒；ヤーブチロラクトン等のラクトン溶媒；1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン等のエーテル溶媒を例示することができる。

また、溶質としては、 LiC_2O_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiAlC_2O_4 等を例示することができる。

【実施例】

以下に実施例、比較例及び参考例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。

電解液の貯蔵性の評価法として、電解液を含浸した紙の燃焼速度を採用した。引火点は、ベンス

ルホスフェート、メチルジエチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリプロピルホスフェート、トリブチルホスフェート；一般式 (II) で表わされるものとして、メチルエチレンホスフェート、メチルトリメチレンホスフェート；ならびに一般式 (III) で表わされるものとして、



及びトリメチロールエタンホスフェート等を例示することができる。これらの中でも、分子量の小さいリン酸エステルの方が、溶質を良く溶かし、電気伝導度が高いので好ましい。特にトリメチルホスフェートは、電気伝導度が最も高く、また、分子構造中のリン含有量が最も高いために、難燃性が大きくて引火しないので、最も好ましい。

上記のリン酸エステルの電解液に占める割合は、リチウム電池の要求性能によって異なるが、溶媒を全量、リン酸エステルにした場合に最も難

燃性の高いリチウム電池が得られる。従来の電解液に助溶剤として添加して貯蔵性を向上させるためには、15重量%以上、好ましくは30重量%以上使用すると、良好な難燃性が得られる。

実施例 1

トリメチルホスフェートに LiBF_4 を 1 モル濃度溶解した電解液 (25°C における電気伝導度 5.6 mS/cm) に、幅 1.5 mm、長さ 320 mm、厚さ 4.0 mm、密度 0.6 g/cm³ のマニラ紙を 1 分間没し、3 分間、垂直に吊下げて余分な電解液を除いた。このようにして電解液を含浸させたマニラ紙を、2.5 mm 間隔で支持針を有するサンプル保持台に水平に固定して、その一端にマッチで着火したところ、燃焼距離 10 mm 以内でただちに消火した。

比較例 1

ヤーブチロラクトンに LiBF_4 を 1 モル濃度溶解した電解液 (25°C における電気伝導度 7.8 mS/cm) に、実施例 1 と同じ条件でマニラ紙を没し、同様の着火試験によって、300 mm 燃焼する時間より燃焼速度を求めたところ、燃焼速度は 1.0 mm/s であった。

実施例 2、3

実施例 1 において、溶媒をトリエチルホスフェート（実施例 2）、ヤーブチロラクトンとトリメチルホスフェートとの重量比 1:1 の混合溶媒（実施例 3）に変えて、同様の着火試験を行った。いずれも高い難燃性を示した。

比較例 2

比較例 1 において、溶媒をプロピレンカーボネートに変えて、同様の試験を行ったところ、易燃性であった。

参考例 1～7

参考例 1 として何も含浸しないマニラ紙、参考例 2～7 として溶媒のみを含浸したマニラ紙について、同様の着火試験を行った。

これらの着火試験の結果：ならびに各実施例、比較例、参考例（参考例 1 を除く）試料の引火点：及び各実施例、比較例試料の電気伝導度をまとめて表 1 に示す。

なお、表 1 では次の略号を使用した。

GBL：ヤーブチロラクトン

表 1

No.	電解液又は溶媒	燃焼速度 V (mm/s)	引火点 fp (°C)	電気伝導度 (25°C) σ (mS/cm)
実施例 1	LiBF ₄ /TMP	0*	>150	5.6
〃 2	LiBF ₄ /TEP	0*	113	5.8
〃 3	LiBF ₄ /GBL+TMP (1:1)	0*	103	8.0
比較例 1	LiBF ₄ /GBL	10	100	7.8
〃 2	LiBF ₄ /PC	7	135	4.0
参考例 1	なし	11	—	—
〃 2	TMP	0*	なし	—
〃 3	TEP	0*	113	—
〃 4	TPP	0*	138	—
〃 5	TBP	0*	132	—
〃 6	GBL	20	96	—
〃 7	PC	19	131	—

(注) * : 燃焼 10mm 以内で消火

[発明の効果]

本発明により、リチウム塩溶質の溶解性に優れてリチウム電池の電解液に適し、かつ優れた難燃性を示す電解液を得ることが可能になった。

本発明のリチウム電池用電解液は、安全性の高いリチウム電池、とくに携帯用のリチウム電池の電解液として用いられる。

手続補正書

平成2年12月20日

特許庁長官 植松 敏郎

1. 事件の表示

平成2年特許願第311271号

2. 発明の名称

リチウム電池用難燃性電解液

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 三菱油化株式会社

4. 代理人

住所 宇107 東京都港区赤坂2-10-8 第一信和ビル

氏名 弁理士(7866) 津 国



5. 補正命令の日付 自発

6. 補正の対象 発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

方式
審査
西澤



I. 発明の詳細な説明の欄

(1) 明細書1頁20行の後に、改行して、下記を挿入する。

「一方、難燃化剤として、酸化アンチモンやホウ酸亜鉛などの無機化合物ならびに分子中にリン又はハロゲンを含有する有機化合物などが知られている。しかし、電解液に難燃性を付与する際には、電気伝導率、使用電位範囲、使用温度範囲、電極材料との間の適合性など、電解液としての基本的性能を妨げないことが必要となる。たとえば、上述の無機化合物やハロゲン化物は、ほとんどの場合固体物質であり、有機溶媒に不溶で、電気伝導率を低下させる。また一般に有機溶媒として使用されている塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素は、誘電率が低く、電気伝導率を低下させるので、電解液に使用する溶媒としては使用できない。」